Die Stereoisomerie α-substituierter Dekaline.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der hohen

Mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Georg August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von

Ewald Brinkmann

aus Spenge, Westfalen.

Göttingen 1924.

Druck der Göttinger Handelsdruckerei.

Tag der mündlichen Prüfung: 10. Dezember 1924.
Referent: Herr Prof. Dr. Windaus.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Theoretischer Teil.

In den letzten Jahren hat man sich mehrfach mit der Frage beschäftigt, ob es zwei im Sinne der cis-trans-Isomerie stereoisomere Dekahydronaphtaline gibt oder nicht[1]). Nach der Spannungstheorie von Baeyer, die die Kohlenstoffatome eines Ringes in einer Ebene liegend annimmt, ist die Existenz eines trans-Dekahydronaphtalins, bei dem zwei Sechsringe durch die trans-Valenzen zweier benachbarter Kohlenstoffatome eines Cyclohexanringes verknüpft sind, sehr zweifelhaft. Mohr[1]) hat jedoch in enger Anlehnung an die älteren Vorstellungen von Sachse gezeigt, daß sich mit Hilfe der van 't Hoffschen Tetraedermodelle spannungsfreie Formen des cis- wie des trans-Dekahydronaphtalins konstruieren lassen, unter der Voraussetzung, dass die Ringkohlenstoffatome nicht in einer Ebene angeordnet sind.

Die Folgerungen, die sich aus der Modifizierung der ursprünglichen Form der Baeyerschen Spannungstheorie durch Sachse und Mohr für die Verkettung zweier Ringe in cis- und trans-Stellung ergeben, sind bis vor kurzem nur theoretisch erörtert[2]), experimentell aber noch so gut wie gar nicht geprüft worden.

Auch die ausgedehnten Untersuchungen, die Leroux[3]) über hydrierte Naphtaline, speziell in der Dekahydronaphtalinreihe angestellt hat, lassen auch nicht die geringste Andeutung einer cis-trans-Isomerie erkennen. Als einziger Isomeriefall ist der des Dekahydro-β-naphtols bekannt, für das Leroux den Schmelzpunkt 75°, Ipatiew[4]) 99–100° an-

[1]) Mohr, J. pr. (2) 98, 315 (1918); B 55, 230 (1922); Willstätter, B 54, 1420 (1921).

[2]) Windaus und Hückel, Nachr. d. k. Ges. der Wissenschaften zu Göttingen (1921).

[3]) A. Ch. (8) 21, 458 (1910). [4]) B 40, 1288 (1907).

gibt. Dieser ist von Mascarelli und Recusani[1]) als ein besonderer Fall der Stereoisomerie auf cis-trans-Isomerie der Hydroxyle zurückgeführt worden. Experimentelle Beweise haben sie nicht erbracht, da sie die Existenz eines trans-Dekahydronaphtalins für ausgeschlossen hielten. Sie haben es versäumt zu untersuchen, ob beide Dekahydro-β-naphtole bei der Oxydation die gleichen Oxydationsprodukte (Keton bezw. Säuren) liefern.

Diese Versuche sind in letzter Zeit von Hückel[2]) nachgeholt worden und haben verschiedene Oxydationsprodukte und damit die Unhaltbarkeit der Mascarellischen Annahme ergeben. Das Dekalol vom Schmelzpunkt 105° gab bei der Oxydation mit Chromsäure ein Dekalon $d_4^{20} = 1{,}005$; dagegen entstand aus dem Dekalol vom Schmelzpunkt 75° durch Oxydation ein Dekalon $d_4^{20} = 0{,}975$. Oxydierte man das Dekalol vom Schmelzpunkt 105° in alkalischer Lösung mit Kaliumpermanganat noch weiter, so erhielt man ausser der cis-Hexahydro-phenylen-diessigsäure vom Schmelzpunkt 159-161° die cis-Hexahydro-hydrozimt-orthocarbonsäure vom Schmelzpunkt 103°; das trans-β-Dekalol vom Schmelzpunkt 75° unter den gleichen Bedingungen neben der trans-Hexahydro-phenylen-diessigsäure vom Schmelzpunkt 167° die trans-Hexahydro-hydrozimt-orthocarbonsäure vom Schmelzpunkt 143°.

Nachdem Hückel somit die experimentelle Klärung der Frage nach der Existenz eines cis- und trans-Dekahydronaphtalins geklärt hat, ist es zu erwarten, dass dieselben Isomerieerscheinungen auch bei α-substituierten Dekahydronaphtalinen in Erscheinung treten. Die Untersuchungen an α-substituierten Dekalinen könnten dadurch gegenüber der Untersuchung der β-substituierten noch weitergehende Wichtigkeit erlangen, wenn es bei ihnen gelänge, einen Übergang von der cis- in die trans-Form zu bewerkstelligen. Die Möglichkeit ist hier deswegen ins Auge zu fassen,

[1]) Atti R. de Lincei, Roma (20 [5] II. 223 [1911]) 120. [2]) Windaus u. Hückel, Nachr. d. k. Wissenschaften zu Göttingen, B 56, 91 (1923).

weil stereoisomere Stoffe, bei denen gewisse Substituenten an einem dem Ringe benachbarten Kohlenstoffatom sitzen, umgelagert werden können. Ein Beispiel hierfür ist die cis-Hexahydrophtalsäure, die durch konzentrierte Salzsäure in die entsprechende trans-Säure umgelagert werden kann. Diese Gesichtspunkte gaben den Anlass zu der vorliegenden Arbeit, an die ich auf Anregung von Herrn Dr. Hückel ging.

Leroux beschreibt in der α-Reihe des Dekahydronaphtalins nur ein α-Dekalol vom Schmelzpunkt 62°, das er nach Sabatier durch katalytische Hydrierung aus α-Naphtol erhalten hat, weiter ein α-Dekalon vom Schmelzpunkt 32°, das von ihm durch Oxydation aus jenem Alkohol gewonnen wurde. Schroeter[1]) hat das α-Naphtol im Autoklaven mit nickelhaltigen Katalysatoren hydriert. Die vom ihm erhaltenen Stoffe — aromatisches Tetralol und alicyclisches Tetralon — kamen in erster Linie als Ausgangsmaterial für die vorliegende Arbeit in Frage.

Sowohl das alicyclische als auch das aromatische Tetrahydronaphtol geben bei der Hydrierung nach Willstätter (mit Platinmohr in Eisessiglösung) bei gewöhnlicher Temperatur ein α-Dekahydronaphtol (im Folgenden kurz Dekalol genannt) vom Schmelzpunkt 93°. Auffällig ist es, dass sich das aromatische Tetralol, obwohl es ein Phenolhydroxyl trägt, nahezu quantitativ zum Alkohol hydrieren lässt, während hingegen das alicyclische Tetralol, das eine normale Hydroxylgruppe enthält, zu etwa einem Drittel Wasser abspaltet und ausser dem Dekalol vom Schmelzpunkt 93° Kohlenwasserstoff, cis-Dekalin neben wenig trans-Dekalin, bildet.

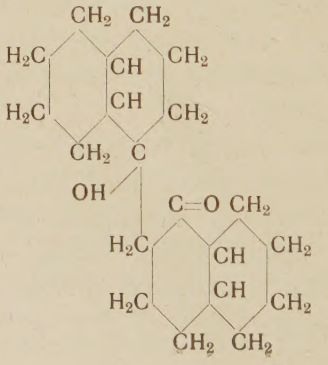
Oxydiert man diesen Alkohol vom Schmelzpunkt 93° mit Chromsäure, so erhält man bei der Reinigung über das Semikarbazon und darauffolgender Zerlegung durch Oxalsäure ein uneinheitliches Keton, das teils fest wird, teils flüssig bleibt. Die festen Anteile vom Schmelzpunkt

[1] A 426, 1 (1922).

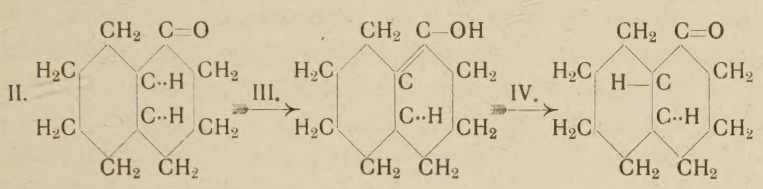
33°, $d_4^{20} = 0{,}9860$, sind identisch mit dem Dekalon von Leroux. Bei der Reinigung des Ketons über die Bisulfitverbindung anstatt über das Semikarbazon erhält man ein einheitliches Keton, das bei $+2^0$ schmilzt und eine Dichte von 1,0098 besitzt. Da anscheinend durch die Oxalsäure eine teilweise Umlagerung von der einen in die andere Form eingetreten ist, wurde das flüssige Keton mit 10prozentiger Oxalsäure gekocht. Dabei lagerte es sich in das Keton vom Schmelzpunkt 33° um. Auch auf verschiedenen anderen Wegen lässt sich die Umlagerung herbeiführen:

1. Durch Erhitzen des flüssigen Ketons mit konzentrierter Salzsäure im Bombenrohr.
2. Durch Erhitzen vom flüssigen Keton mit alkoholischer Natronlauge.
3. Durch Destillation des flüssigen Ketons unter Atmosphärendruck.
4. Durch monatelanges Stehenlassen des flüssigen Ketons.

Destilliert man das flüssige Keton unter vermindertem Druck bei 136°, so verändert es sich kaum, und umgekehrt lässt sich das feste Dekalon auf dieselbe Weise nicht in das flüssige überführen. Bei der Behandlung vom flüssigen Keton mit Natriummethylat tritt keine Umlagerung, sondern Bildung einer bimolekularen Verbindung von vermutlich folgender Konstitution ein:

Bisdekalon:  I.

Als charakteristisches Derivat des cis-Dekalons wurde nur das Semikarbazon erhalten, das zum Unterschied von der trans-Verbindung (230°) bei 220 – 221° schmilzt. Oxim, Benzalverbindung, Kondensationsprodukt zeigen die gleichen Schmelzpunkte wie die entsprechenden Derivate aus trans-Dekalon. Bei der Bildung dieser Derivate hat also eine Umlagerung stattgefunden, wie diese aber im Einzelnen vor sich geht, lässt sich bislang noch nicht erklären. Beim cis-Keton selber wäre die Umwandlung vielleicht so zu deuten, dass sich intermediär die Enolform bildet, die dann in die trans-Form übergeht.



cis-α-Dekalon Enolform trans-α-Dekalon

Wie schon erwähnt, geht das cis-Dekalon bei der Destillation unter Atmosphärendruck in die trans-Form über, und soweit es die Genauigkeit der Messungen zulässt, kann man sagen, dass das entstehende Keton mindestens 95% trans neben höchstens 5% cis-Dekalon enthält. Hingegen ist bei der Destillation vom trans-Keton unter gewöhnlichem Druck keine messbare Änderung der Konstanten festzustellen. Das Gleichgewicht liegt also ganz auf Seiten von trans-Dekalon.

Einer Wärmetönung der Reaktion von cis-Dekalon – trans-Dekalon im Gaszustand von + 2,2 cal bei 227° würden einem Gleichgewicht von 90% trans- und 10% cis-Keton entsprechen. Für andere Wärmetönungen gilt:

cis – trans-Dekalon + 4,6 cal bei 227° Gleichgew. 99% trans und 1% cis.

cis – trans-Dekalon + 1,3 cal bei 27° Gleichgew. 90% trans und 10% cis.

cis - trans-Dekalon + 2,7 cal bei 27° Gleichgew. 99% trans und 1% cis.

Diese Gleichgewichte sind nach der Nernst'schen Näherungsformel berechnet:

$$\ln k = \frac{r}{RT}$$

Die anderen Glieder ($+ 1{,}75\,\Sigma\nu \ln T + \Sigma\nu C$) fallen praktisch weg, da keine Änderung der Molzahl bei Isomerisation eintritt ($\Sigma\nu = 0$) und für die Isomeren Gleichheit der chemischen Konstanten C anzunehmen ist. Die Rechnung zeigt, dass die Wärmetönung einen nennenswerten Betrag erreicht, der sich durch Bestimmung der Verbrennungswärmen müsste nachweisen lassen, da die Verbrennungswärme des Dekalons ca. 9200 cal beträgt (gemessen am isomeren β-Dekalon) und die Genauigkeit $^1/_2\,^0/_{00}$ ist.

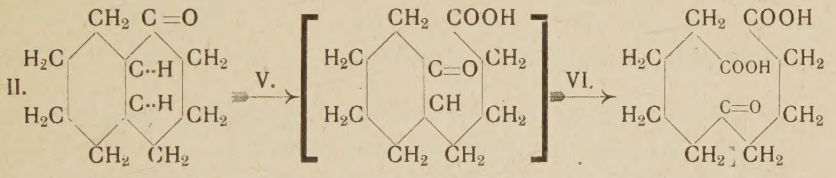
Über die Art der Isomerie der beiden Ketone entscheidet das Ergebnis der weiter unten beschriebenen Oxydation. Mit sehr grosser Wahrscheinlichkeit kann man auf Grund von Analogien schon sagen, dass dem Keton vom Schmelzpunkt + 2° die cis-Form und dem Keton vom Schmelzpunkt 33° die trans-Form zuerteilt werden muss. Die Unterschiede in den physikalischen Konstanten des cis- und trans-α-Dekalons liegen hier im gleichen Sinne wie bei den β-Dekalonen, indem den cis-Derivaten höhere Siedepunkte, Dichten und Brechungsindices, aber niedrigere Molrefraktionen und Schmelzpunkte zukommen als den trans-Derivaten, was leicht aus folgender Tabelle zu ersehen ist:

	Schmp.	Siedep.	d_4^{20}	u_D^{20}	M_D	EM_D
cis-α-Dekalon	+2°	126/20	1,0082	1,49364	43,90	−0,08
cis-β-Dekalon	−14°	128/26	1,005	1,49225	43,95	−0,04
trans-α-Dekalon	+33°	122/20	0,9860	1,48554	44,27	+0,28
trans-β-Dekalon	+6°	126/20	0,975	1,48043	44,34	+0,34

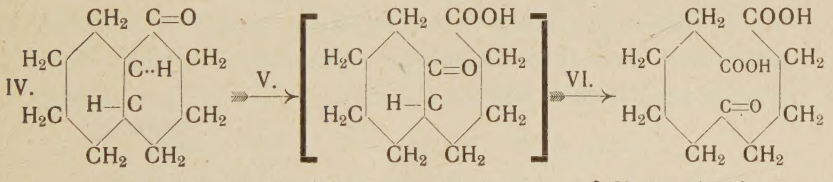
Stehen die beiden Ketone wirklich im Verhältnis der cis-trans-Isomerie, so ist bei der Oxydation für jedes Keton

die Möglichkeit zur Bildung zweier Säuren vorhanden. Aus dem cis-Keton müsste einmal die Cyclohexanonbuttersäure (V), zum anderen die cis-Cyclohexan-1-propion-2-carbonsäure (= cis-Hexahydro-hydrozimt-orthocarbonsäure) (X), aus dem trans-Keton dieselbe Ketokarbonsäure (V) und die trans-Cyclohexan-1-propion-2-carbonsäure (= trans-Hexahydro-hydrozimt-orthocarbonsäure) (XI) entstehen. Die Ketokarbonsäure ist bislang noch nicht bekannt, dagegen kennt man die cis- wie die trans-Form der Hexahydro-hydrozimt-orthocarbonsäure [1]).

Oxydiert man sowohl cis- wie trans-α-Dekalon mit Kaliumpermanganat oder mit Chromsäure bei Wasserbadtemperatur, so erhält man in beiden Fällen dieselbe Ketokarbonsäure vom Schmelzpunkt 116°, die aber nicht, wie vermutet, als Cyclohexanonbuttersäure $C_{10}H_{16}O_3$ anzusprechen ist, sondern der Formel $C_{10}H_{16}O_5$ entsprechend die folgende Konstitution einer δ-Ketosebacinsäure besitzen muss.



cis-α-Dekalon Cyclohexanonbuttersäure δ-Ketosebacinsäure

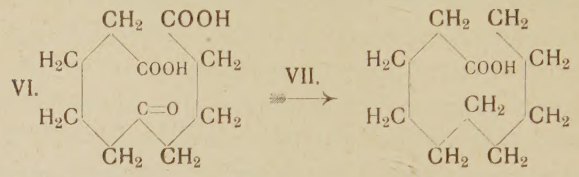


trans-α-Dekalon Cyclohexanonbuttersäure δ-Ketosebacinsäure

Bei der Reduktion der δ-Ketosebacinsäure nach Clemmensen entsteht eine Dicarbonsäure $C_{10}H_{18}O_4$ vom Schmelz-

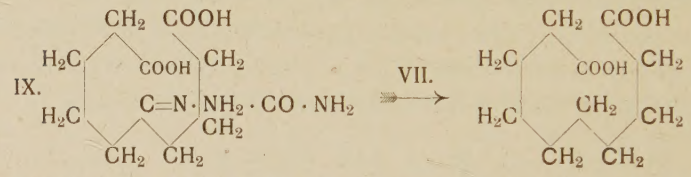
[1]) Windaus u. Hückel, Nachr. d. k. Ges. der Wissenschaften zu Göttingen, 1920; B. 56, 91 (1923).

punkt 134°, die sich durch Mischschmelzpunkt und Dimethylester als identisch mit Sebacinsäure erweist.



δ-Ketosebacinsäure Sebacinsäure

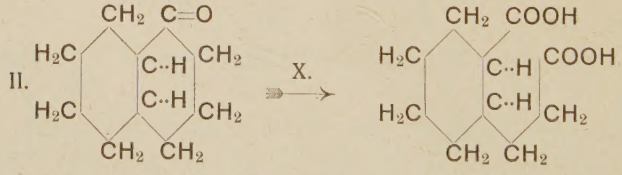
Die gleiche Dikarbonsäure erhält man bei der Reduktion des Semikarbazons der Ketosäure nach Wolff[1]) mit Natriumäthylat im Bombenrohr. Auch hier mit Sebacinsäure keine Depression des Mischschmelzpunktes.



Semikarbazon der δ-Ketosebacinsäure Sebacinsäure

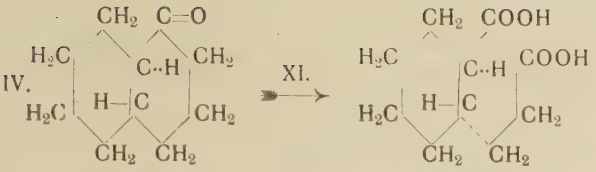
Dieser Abbau erweist mithin einwandfrei, dass beide Ketone dasselbe Kohlenstoffskelett enthalten.

Oxydiert man die beiden α-Dekalone mit rauchender Salpetersäure, so erhält man aus dem cis-Keton die cis-Hexahydro-hydrozimt-orthocarbonsäure vom Schmelzpunkt 103°, aus dem trans-Keton die entsprechende trans-Säure vom Schmelzpunkt 143°.



cis-α-Dekalon cis-Hexahydro--hydrozimt-orthocarbonsäure

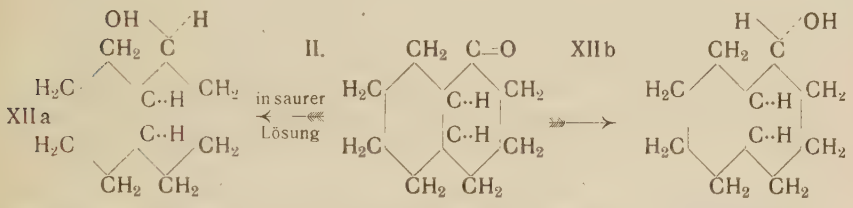
[1]) A 394, 27 (1912).



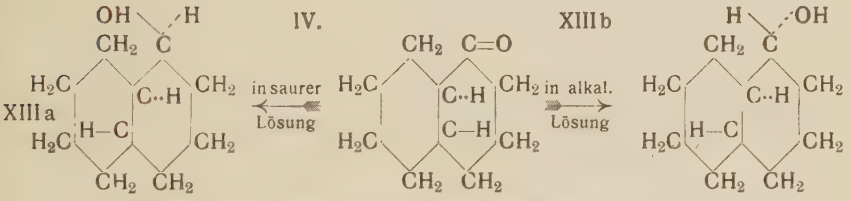
trans-α-Dekalon — trans-Hexahydro-hydrozimt-orthocarbonsäure

Damit steht für die Ketone cis-trans-Isomerie fest.

Theoretisch sind nun zu jedem Keton zwei zugehörige stereoisomere Alkohole möglich:



cis-α-Dekalol 93° ⟵ cis-α-Dekalon ⟶ cis-α-Dekalol (unbekannt)



trans-α-Dekalol (flüssig) ⟵ trans-α-Dekalon ⟶ trans-α-Dekalol 63°

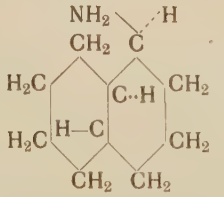
Das α-Dekalol vom Schmelzpunkt 93° ist in die cis-Reihe einzugliedern, da aus diesem bei der Oxydation cis-Dekalon entsteht. Wird letzteres nach Willstätter hydriert, so gibt es denselben Alkohol zurück. Bislang konnte ein zweites cis-Dekalol noch nicht gefasst werden, wohl aber ist es gelungen, die beiden isomeren trans-Dekalole zu isolieren.

Das trans-α-Dekalol vom Schmelzpunkt 63° entsteht bei alkalischer Reduktion aus dem trans-Keton. Weiter spricht der Umstand für die trans-Form dieses Alkohols, daß aus ihm bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in der Kälte die trans-Hexahydro-hydrozimt-orthocarbonsäure (XI) erhalten wird.

Bei der Reduktion des trans-Ketons nach Willstätter (mit Platinmohr in Eisessiglösung) konnte ausser dem Alkohol vom Schmelzpunkt 63° ein flüssiges Dekalol gefasst werden, das durch sein Phenylurethan vom Schmelzpunkt 134° charakterisiert und damit als verschieden von den beiden Dekalolen vom Schmelzpunkt 93° und 63° erkannt wurde; ihm liegt vermutlich die Formel XIIIa zu Grunde.

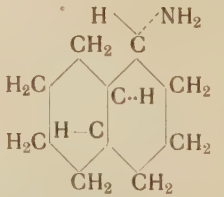
Die gleichen Isomerien wie bei den Alkoholen sind auch bei den Aminen zu erwarten. Ein trans-Amin hat bereits Leroux[1]) hergestellt, indem er das Dekalonoxim in alkalischer Lösung reduzierte. Hydriert man das Oxim nach Willstatter in saurer Lösung, so erhält man ein Gemisch von zwei Aminen, aus denen eine Acetylverbindung vom Schmelzpunkt 127°, dagegen zwei Benzoylverbindungen vom Schmelzpunkt 112° und 194° isoliert werden können. Letztere ist identisch mit der Benzoylverbindung des Amins von Leroux vom Schmelzpunkt 195°. Und zwar leitet sich die Benzoylverbindung vom Schmelzpunkt 112° und die Acetylverbindung, Schmelzpunkt 127°, wahrscheinlich vom Amin der Formel XIVa, diejenige vom Schmelzpunkt 194° von der Formel XIVb ab.

XIVa



trans-Dekalylamin

XIVb



trans-Dekalylamin

[1]) A. de Ch. et de Phys. (8) 21. 533.

Die Beobachtung, dass bei alkalischer und saurer Reduktion verschiedene Stereoisomere entstehen, erweitern die Erfahrungen von Skita[1]) bei der Bildung stereoisomerer Alkohole und Amine der Cyclohexanreihe.

Überträgt man mit gewissem Vorbehalt die Feststellung von Skita, dass bei saurer Reduktion die Hydroxyl- bezw. die Amino-Gruppe überwiegend in cis-Stellung zur benachbarten Methylgruppe tritt, auf die Bildung der oben beschriebenen Dekalole und Dekalylamine, so kommt man zu den bereits angenommenen Formeln.

Als Ergebnis der Arbeit ist festzustellen, dass die cis-trans-Isomerie des Dekahydronaphtalins durch verschiedene weitere Versuche eine Stütze erlangt hat. Als wesentlich neues Ergebnis ist jedoch zu bemerken, dass unter Umständen sehr leicht Umlagerungen in der α-Reihe von der cis- in die trans-Form eintreten, wie es das cis-Dekalon teils selbst, teils bei der Bildung einiger seiner Derivate zeigt.

[1]) B. 56, 2234 (1923). A. 427, 258 (1922).

Experimenteller Teil.

Ausgangsmaterialien.

Hydrierung von α-Naphtol mit Nickeloxyd im Schüttelautoklaven.

Technisches α-Naphtol, mehrfach unter vermindertem Druck im Kohlensäurestrom destilliert, wurde unter den verschiedensten Bedingungen der Hydrierung mit reinem käuflichen Nickeloxyd im Schüttelautoklaven unterworfen. Der Druck wurde zwischen 90 und 120 Atmosphären, die Temperatur zwischen 150 und 200° variiert und die Menge des Katalysators verschieden bemessen. Zwar nahm das α-Naphtol ungefähr 2 Mol Wasserstoff auf, das Reaktionsprodukt bestand aber stets nur zu etwa 35–40% aus aromatischem Tetrahydro-α-Naphtol, weitere 20% waren α-Tetralon, nur ein kleiner Teil des α-Naphtols wurde in Tetralin und Dekalin umgewandelt, ein anderer blieb unangegriffen; außerdem entstanden in erheblicher Menge höhersiedende Anteile, die jedoch nicht weiter untersucht wurden. Abweichend von diesen Angaben fand Schroeter[1]) bei der Hydrierung von α-Naphtol mit nickelhaltigen Katalysatoren im Rührautoklaven als Hauptreaktionsprodukt Tetralin, neben 25–30% 1-Tetralol und etwa 10% α-Tetralon.

Da das aromatische Tetralol und das α-Tetralon auf diese Weise verhältnismäßig leicht gewonnen werden konnten, kamen sie als Ausgangsmaterialien für die vorliegende Arbeit in Frage. Aus letzterem konnte das ali-

[1]) A 426, 87 (1922).

cyclische Tetralol nach dem Verfahren von Klages[1]) durch Reduktion mit Natrium in absolutem Alkohol in 75—80prozentiger Ausbeute leicht erhalten werden, wie schon Straus[2]) angibt.

cis-α-Dekalol Smp. 93°.

1. Aus ar.-α-Tetralol.

50 g reines aromatisches Tetralol, in 100 ccm Eisessig (Merck) gelöst, wurden mit 1,5 g Platinmohr nach Willstätter hydriert. In 65 Stunden waren statt der berechneten Menge (22,7 Liter) 23,05 Liter aufgenommen worden. Das Reaktionsprodukt wurde mit Soda bis zur alkalischen Reaktion versetzt, wobei sich ein Öl absetzte, das nach kurzer Zeit kristallinisch erstarrte. Das Dekalol wurde aus hochsiedendem Petroläther umkristallisiert. Es fiel in feinen, weißen Nädelchen aus. In der Kälte ist es so gut wie geruchlos, in der Wärme hat es einen an Fenchon erinnernden Geruch. Der Schmelzpunkt des reinen Dekalols liegt bei 93°. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ.

2. Aus ac.-α-Tetralol.

20 g ac.-α-Tetralol wurden unter den gleichen Bedingungen wie das aromatische nach Willstätter mit Platinmohr in Eisessiglösung hydriert. Die Hydrierung verlief aber viel langsamer (etwa 150 ccm pro Stunde), und statt der berechneten Menge (9,08 Liter) wurden 11,8 Liter Wasserstoff aufgenommen. Bei der Aufarbeitung erstarrte das abgeschiedene Öl nicht, wurde daher unter vermindertem Druck destilliert, wobei unter 25 mm zwei Fraktionen 101 – 103° und 130 – 131° aufgefangen wurden. Nach nochmaligem Destillieren über Natrium unter gewöhnlichem Druck siedete

[1]) B 31, 999.
[2]) B 53, 57.

die erstere, etwa $^1/_3$ des gesamten Reaktionsproduktes, bei 193° und erwies sich durch ihre Dichte, $d_4^{20} = 0{,}8995$, als durch wenig Tetralin verunreinigtes Dekalin. Nachdem letzteres durch Behandeln mit konzentrierter Schwefelsäure entfernt worden war, zeigte sich der Kohlenwasserstoff als ein Gemisch von viel cis-Dekalin neben wenig trans-Dekalin.

$d_4^{20} = 0{,}8910$; n_D^{18} 1,48025 M_D 43,98; Siedepunkt 193°

reines cis-Dekalin

$d_4^{20} = 0{,}8950$; n_D^{20} 1,48054 M_D 43,88; Siedepunkt 193°

Die zweite Fraktion erstarrte nach mehreren Stunden zu einem festen Kristallbrei. Nach dem Umkristallisieren aus hochsiedendem Petroläther fielen weiche, weiße Nädelchen aus. Mischschmelzpunkt mit cis-α-Dekalol aus aromatischem Tetralol 93°. Die Ausbeute betrug etwa 60% der Theorie.

0,2932 g Substanz; $CO_2 = 0{,}8376$ g; $H_2O = 0{,}3065$ g

Berechnet für $C_{10}H_{18}O$:	Gefunden:
C 77,92% H 11,68%	C 77,90% H 11,62%

Phenylurethan des cis-α-Dekalols.

Das Phenylurethan bildet sich sehr leicht beim Zusammenbringen einer trockenen ätherischen Lösung (5 ccm) des cis-α-Dekalols (3,5 g) mit Phenylisocyanat (2,5 g). Nach zwei Tagen haben sich schöne, glänzende Kristalle von Diphenylharnstoff abgesetzt. Nach dem Abdestillieren des Äthers bleibt das Phenylurethan ölig zurück, beim Reiben mit einem Glasstab erstarrt es. Nach dem Umkristallisieren aus wässrigem Aceton schmilzt das Urethan bei 118°. Es bildet weiße Nädelchen, die sich sehr leicht in Alkohol, Aceton, weniger leicht in Petroläther lösen.

0,1233 g Substanz; 5.55 ccm N; t = 21°; 757 mm

Berechnet für $C_{17}H_{23}O_2N$:	Gefunden:
N 5,13%	N 5,23%

cis-α-Dekalon Smp. + 2° aus cis-α-Dekalol durch Oxydation.

20 g cis-α-Dekalol, in 60 ccm Eisessig gelöst, werden mit einer konzentrierten wässrigen Lösung von 10 g Chromsäure ganz allmählich in der Kälte oxydiert. Nach mehrstündigem Stehen wird mit Wasser verdünnt und das abgeschiedene Öl im Scheidetrichter abgelassen. Zur Reinigung wird es in die Bisulfitverbindung übergeführt und aus dieser durch warme verdünnte Sodalösung wieder in Freiheit gesetzt. Das auf diese Weise erhaltene Keton ist ein klares, dickes Öl von ausgesprochenem Mentholgeruch. In der Kältemischung erstarrt es momentan; sein Schmelzpunkt liegt bei + 2°.

I. 0,1087 g Substanz; 0,3139 g CO_2; 0,1018 g H_2O
II. 0,1368 g „ 0,3953 g CO_2; 0,1276 g H_2O

Berechnet für $C_{10}H_{16}O$:	Gefunden:
C 78,90%	I. C 78,78%; H 10,48%
H 10,53%	II. C 78,83%; H 10,44%

Physikalische Konstanten des cis-α-Dekalons:

$d_4^{21,5} = 1{,}0067$ daraus d_4^{20} 1,0082
$d_4^{21} = 1{,}0077$ „ d_4^{20} 1,0087
$\Big\}\ d_4^{20} = 1{,}0084$

$n_D^{20} = 1{,}49364$; $M_D = 43{,}902$ (ber. 43,989) $EM_D = -0{,}087$

Semikarbazon des cis-α-Dekalons.

Das Semikarbazon bildet sich sehr leicht beim Zusammenbringen einer methylalkoholischen Lösung (5 ccm) des cis-α-Dekalons (2 g) und einer gesättigten Lösung (4 ccm Wasser) von Semikarbazidchlorhydrat (2 g) und Natriumacetat (2 g). Sofort tritt Trübung, bald dichte Fällung ein, so dass die ganze Masse breiig wird. Das Semikarbazon lässt sich aus siedendem Alkohol umkristallisieren; die abgeschiedenen Kristalle sind vielfach büschelförmig angeordnete Nädelchen. Bei raschem Erhitzen schmilzt das Semikarbazon nicht ganz scharf bei 219–220° unter

Zersetzung, langsam erhitzt etwa 2° niedriger. Durch Kochen mit 10prozentiger Oxalsäurelösung wird aus dem Semikarbazon ein Gemisch von cis- und trans-α-Dekalon erhalten, das bei Zimmertemperatur nur zum Teil zu Kristallen vom Schmelzpunkt 33° (trans-α-Dekalon) erstarrt.

0,1771 g Substanz: 0,4097 g CO_2; 0,1467 g H_2O

Berechnet für $C_{11}H_{19}ON_3$:	Gefunden:
C 63,15% H 9,16%	C 63,11% H 9,27%

Während dem Semikarbazon die cis-Formel zu Grunde liegt, leiten sich Oxim, Benzalverbindung usw. vom trans-α-Dekalon ab, worauf später noch genauer eingegangen wird.

Katalytische Reduktion des cis-α-Dekalons.

Daß während der Oxydation keine Umlagerung eingetreten ist, zeigt die katalytische Hydrierung, bei der wieder cis-α-Dekalol vom Schmelzpunkt 93° erhalten wird.

2 g Keton, in 5 ccm Eisessig gelöst, werden mit 0,15 g Platinmohr hydriert. Schon in 35 Minuten ist die Absorption beendet (310 ccm statt berechnet 295 ccm). Nach dem Abfiltrieren des Platins wird die klare Lösung mit Soda neutralisiert, wobei der Alkohol sofort kristallinisch in schönen, weißen Nädelchen vom richtigen Schmelzpunkt 93° ausfällt. Ausbeute quantitativ.

Alkalische Reduktion des cis-α-Dekalons.

Bei der Reduktion des Ketons in alkalischer Lösung entsteht eine stereoisomere Form.

Zu einer Lösung von 6 g Keton in 90 ccm Alkohol werden allmählich 6 g Natrium hinzugegeben. Sobald sich alles Metall gelöst hat, versetzt man mit verdünnter Schwefelsäure, destilliert den Alkohol ab, äthert aus und destilliert. Bei 130° (p = 28 mm) geht ein zähflüssiges Öl über, das beim Reiben teilweise erstarrt. Nach dem Umkristallisieren aus niedrigsiedendem Petroläther wird ein Dekalol vom

Schmelzpunkt 63° erhalten, das mit dem von Leroux identisch ist.[1])

Oxydation des α-Dekalons zur cis-Cyclohexan-1-propion-2-carbonsäure.

Bei Versuchen, cis-α-Dekalol vom Schmelzpunkt 93° in der Kälte mit alkalischer Permanganatlösung zu oxydieren, wurde fast aller Alkohol unverändert zurückgewonnen; saure Produkte entstanden nur in ganz verschwindender Menge. Dagegen führte die Oxydation mit rauchender Salpetersäure zum Ziel.

Zu 1,4 g cis-Keton in 8 ccm Eisessig läßt man allmählich eine Lösung von 1,6 ccm rauchender Salpetersäure in 6 ccm Eisessig zufließen. Nach zwei Tagen wird mit Wasser stark verdünnt und mehrmals mit Wasser zur Vertreibung der Säuren eingedampft. Der saure Oxydationsrückstand, ein zähes, gelbliches Öl, das schließlich halbfest, wird aus Wasser bis zur Schmelzpunktskonstanz (103°) umkristallisiert. Durch den Mischschmelzpunkt erweisen sich die Kristalle als identisch mit cis-Cyclohexan-1-propion-2-carbonsäure.

Oxydation des cis-α-Dekalons zur δ-Ketosebacinsäure mit CrO_3[2]).

6 g Keton wurden in 12 ccm Eisessig gelöst, eine konzentrierte Auflösung von 7,5 g Chromsäure in wenig Eisessig eingetragen und dann nach Zusatz von etwas verdünnter Schwefelsäure bis zur reinen Grünfärbung auf dem Wasserbade erwärmt. Dann wurde mit Wasserdampf abgeblasen (wiedergewonnenes Keton etwa 4 g). Der Rückstand wurde ausgeäthert, der Äther abdestilliert, die hinterbleibende Masse mit Wasser aufgenommen und unter zeitweiliger Ergänzung des Wassers solange auf dem Wasser-

[1]) A. d. Ch. et de Phys. (8) 21, 485.
[2]) Wallach, A. 346, 234 (1906).

bade eingedampft, bis die vorhandene Essigsäure entfernt war. Der Rückstand wurde vollkommen fest. Nach wiederholtem Umkristallisieren aus Wasser lag der Schmelzpunkt der weissen Nadeln bei 116°. Die Säure ist in Wasser leicht löslich.

Oxydation des cis-α-Dekalons zur δ-Ketosebacinsäure mit $KMnO_4$.

Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat wurde so verfahren, dass 5 g Keton mit einer 1 prozentigen Lösung von 7 g Permanganat unter ständigem Umschütteln auf dem Wasserbade am Rückflußkühler erhitzt wurden, bis das Permanganat verbraucht war. Nicht angegriffenes Keton (etwa die Hälfte), wurde mit Wasserdämpfen übergetrieben und aus den Oxydationslaugen die Säure in bekannter Weise erhalten. Die Ausbeuten waren besser als bei der Oxydation mit Chromsäure.

Semikarbazon der δ-Ketosebacinsäure.

Das Semikarbazon bildet sich momentan beim Zusammenbringen einer methylalkoholischen Lösung (5 ccm) von δ-Ketosebacinsäure (1 g) und einer gesättigten Lösung (2 ccm) von Semikarbazidchlorhydrat (1 g) und Natriumacetat (1 g). Beim Umkristallisieren aus siedendem Alkohol fallen feine, weiße Nädelchen aus, die bei 179–180° unter Zersetzung schmelzen.

2,567 mg Substanz; 0,345 ccm N; 18,5°; 747 mm.

Berechnet für $C_{10}H_{19}O_5N_3$:	Gefunden:
N 15,33%	15,47%

3,543 mg Substanz; 2,212 mg H_2O; 6,294 mg CO_2

Berechnet:	Gefunden:
C 48,35% H 6,94%	C 48,46% H 6,99%

Reduktion der ε-Ketosebacinsäure zur Sebacinsäure nach Clemmensen[1]).

0,4 g ε-Ketosebacinsäure wurden mit 2 g amalgamiertem Zink und 10 ccm reiner konzentrierter Salzsäure unter öfterem Zufliessenlassen frischer Säure $3^1/_2$ Stunden unter Rückfluß gekocht. Schon beim Abkühlen fielen glänzende Nädelchen aus, die nach dem Umkristallisieren aus Wasser einen Schmelzpunkt von 134° zeigten. Der Mischschmelzpunkt mit Sebacinsäure vom Schmelzpunkt 134° gab keine Depression. Ausbeute nahezu quantitativ. Gegen Kaliumpermanganat und Tetranitromethan erwies sich die Säure als gesättigt.

3,091 mg Substanz; 2,545 mg H_2O; 6,750 mg CO_2

Berechnet für $C_{10}H_{18}O_4$;	Gefunden:
C 59,37% H 8,98%	C 59,58% H 9,21%

Reduktion des Semikarbazons der ε-Ketosebacinsäure zur Sebacinsäure nach Wolff[2]).

0,5 g Semikarbazon wurden in einer Lösung von 0,5 g Natrium in 9 ccm absolutem Alkohol 8 Stunden lang auf 180–190° im Bombenrohr erhitzt. Nach dem Erkalten wurde das Reaktionsprodukt mit Wasser aufgenommen und der Alkohol abdestilliert. Schon beim Abkühlen fielen Kristalle aus, die einen Schmelzpunkt von 128°, nach zweimaligem Umkristallisieren aus Wasser den von 134° zeigten, die sich durch ihren Mischschmelzpunkt als identisch mit Sebacinsäure erwiesen.

Dimethylester der Sebacinsäure.

Diazomethan, aus einer ätherischen Lösung (40 ccm) von Nitrosomethylurethan (2 ccm) und einer Lösung von 0,6 g Kaliumhydroxyd in 2,4 ccm Methylalkohol dargestellt,

[1]) B 47, 51 (1913).
[2]) A 394, 27 (1912).

ließ man in ätherischer Lösung zu je 0,2 g Sebacinsäure und 0,2 g Sebacinsäure aus der Ketodikarbonsäure $C_{10}H_{18}O_5$ solange zutropfen, bis keine Stickstoffentwicklung mehr wahrzunehmen war. Nach dem Verdunsten des Äthers blieben in beiden Fällen gelbliche Öle zurück, die in der Kälte allmählich zu großen, tafelförmigen Kristallen erstarrten. Durch mehrmaliges Waschen mit kalter, gesättigter Sodalösung wurden die Ester gereinigt, konnten jedoch infolge der geringen Substanzmengen nicht umkristallisiert werden. Durch ihre Schmelzpunkte und Mischschmelzpunkte 33° erweisen sie sich als identisch, während für Sebacinsäuredimethylester der Schmelzpunkt 36° bezw. 38° angegeben wird[1]).

Umlagerung von cis- in trans-α-Dekalon.

1. Durch Erhitzen mit wässriger Oxalsäurelösung.

Bei der Regeneration des α-Dekalons aus cis-Dekalonsemikarbazon war beobachtet worden, daß das Keton sich teilweise dabei umgelagert hatte.

Um die Frage zu entscheiden, ob etwa eine weitergehende Umlagerung zu erreichen war, wurden 5 g cis-Keton mit 50 ccm zehnprozentiger Oxalsäure längere Zeit unter Rückfluss auf dem Wasserbade erhitzt. Nach etwa 8 Stunden war praktisch alles cis- in trans-Dekalon umgelagert.

2. Durch Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure im Bombenrohr.

2 g cis-Keton wurden mit 4 ccm konzentrierter Salzsäure im Bombenrohr auf etwa 200—210° fünf Stunden lang erhitzt. Nach dem völligen Erkalten wurde neben höheren molekularen Kondensationsprodukten trans-Keton erhalten, das mit Wasserdampf abgeblasen wurde.

---

[1]) Meyer M. 22, 421 (1901).

[2]) Nelson, Soc. 29, 315 (1876).

3. Durch Erwärmen mit alkoholischer Kalilauge

ließ sich ebenfalls eine Umlagerung herbeiführen, doch war hier längeres Kochen, etwa 10 Stunden nötig. Bei Zimmertemperatur war bei allen vorgenannten Versuchen, auch nach längerer Zeit, kaum eine Änderung eingetreten. Daß aber auch bei gewöhnlicher Temperatur eine, wenn auch langsame, Umlagerung stattfindet, geht daraus hervor, daß eine Probe reines cis-Dekalon nach vier Monaten größtenteils kristallisiert war, d. h. sich teilweise in trans-Dekalon umgelagert hatte.

4. Durch Destillation unter Atmosphärendruck.

Um am schnellsten und bequemsten zur trans-Form zu gelangen, wurde das cis-Keton der Destillation unter Atmosphärendruck unterworfen, wobei schon nach zweimaligem Übertreiben eine vollständige Umlagerung eingetreten war.

Dem gegenüber konnte nach mehrmaliger Destillation unter vermindertem Druck 126°/20 mm kaum eine Änderung der physikalischen Konstanten des cis-Ketons festgestellt werden.

Vor der Destillation: $d_4^{21,5} = 1{,}0067$, daraus $d_4^{20} = 1{,}0082$
$n_D^{20} = 1{,}49364$ „

Erste Destillation: $d_4^{21,5} = 1{,}0057$, „ $d_4^{20} = 1{,}0072$
$n_D^{21,5} = 1{,}49317$ „ $n_D^{20} = 1{,}49377$

Dritte Destillation: $d_4^{22} = 1{,}0058$, „ $d_4^{20} = 1{,}0078$
$n_D^{20} = 1{,}49241$

Bei mehrmaliger Destillation von trans-Keton unter gewöhnlichem Druck trat keine messbare Änderung der physikalischen Konstanten ein.

trans-α-Dekalol Smp. 63°.

Durch alkalische Reduktion des trans-α-Dekalons.

Zu 4 g Keton, in 60 ccm Alkohol gelöst, werden allmählich 4 g Natrium hinzugegeben. Sobald sich alles Metall

gelöst hat, versetzt man mit verdünnter Schwefelsäure, destilliert den Alkohol ab, äthert aus und destilliert. Bei 130° (p = 28 mm) geht ein zähflüssiges Öl über, das bald erstarrt. Nach dem Umkristallisieren aus niedrigsiedendem Petroläther wird ein Dekalol vom Schmelzpunkt 63° in feinen, weißen Nädelchen erhalten, das mit dem von Leroux[1]) identisch ist.

Zum gleichen Alkohol kommt man bei der alkalischen Reduktion des cis-α-Dekalons, wie schon bereits erwähnt worden ist.

trans-α-Dekalol (flüssig).

Durch katalytische Reduktion des trans-α-Dekalons.

Die katalytische Hydrierung führt hier nicht wie beim cis-Dekalon zu einem einheitlichen Dekalol.

15 g Keton, in 40 ccm Eisessig gelöst, werden mit 1,2 g Platinmohr in 3 Stunden unter Aufnahme der berechneten 2,21 Liter Wasserstoff zum Alkohol hydriert. Das aus der alkalisch gemachten Reaktionsflüssigkeit sich abscheidende Öl destilliert nach dem Ausäthern, Trocknen und Abdunsten des Äthers bei 130° (p = 28 mm) konstant über. Das so erhaltene zähflüssige Öl kristallisiert nach längerem Stehen in der Kälte nur zum Teil. Die abfiltrierten Kristalle erweisen sich nach dem Umkristallisieren aus niedrigsiedendem Petroläther als identisch mit dem Alkohol von Leroux (Schmelzpunkt 63°).

Lässt man das Filtrat etwa eine Woche im Eisschrank stehen, so erstarrt es, aber die Kristalle schmelzen sofort wieder, wenn man sie bei Zimmertemperatur stehen lässt. Da das Dekalol deshalb nicht durch Umkristallisieren rein und vom konstanten Schmelzpunkt erhalten werden konnte, wurde es zur Charakterisierung in das Phenylurethan übergeführt.

[1]) A. de Ch. et de Phys. (8) 21, 485.

Phenylurethan des flüssigen trans-α-Dekalols.

Das Phenylurethan bildet sich leicht beim Zusammenbringen einer trockenen, ätherischen Lösung (4 ccm) des flüssigen Alkohols (2,5 g) mit Phenylisocyanat (2 g). Nach zwei Tagen wird der Äther abdestilliert und das Phenylurethan zunächst als Öl erhalten, das aber bald erstarrt und nach dem Umkristallisieren aus wässrigem Aceton bei 134° schmilzt. Es bildet schöne, weiße Nadeln, die sich sehr leicht in Petroläther lösen. Für das Urethan des trans-Dekalols (Schmelzpunkt 63°) gibt Leroux einen Schmelzpunkt von 172° an.

3,257 mg Substanz; 0,150 ccm N; 21°; 751 mm

Berechnet für $C_{17}H_{23}O_2N$:	Gefunden:
N 5,13%	N 5,44%

trans-α-Dekalon Smp. 33°.

trans-α-Dekalon, das auf die oben beschriebenen Weisen aus dem cis-Dekalon gewonnen werden kann, hat einen stark an Menthol erinnernden Geruch, der dem des cis ähnelt, aber doch deutlich von ihm verschieden ist. Er besitzt nach sorgfältiger Reinigung über die Bisulfitverbindung folgende Konstanten.

Schmelzpunkt 33° (Leroux 32°); Siedepunkt $_{755}239°$;
$d_4^{22} = 0{,}9840$
daraus $d_4^{20} = 0{,}9860$; $M_D^{23} = 1{,}48372$; M_D 44,24;
destilliert: $d_4^{21{,}5} = 0{,}9846$; daraus $d_4^{20} = 0{,}9861$;
$n_D^{20} = 1{,}48487$; $M_D = 44{,}27$. $EM_D = +0{,}28$.

Semikarbazon des trans-α-Dekalons.

Das trans-Semikarbazon bildet sich unter gleichen Bedingungen genau so schnell wie das cis-Semikarbazon, ist aber viel schwerer löslich in Alkohol und zeichnet sich vom letzteren durch seinen um 8—9° höheren Schmelzpunkt

aus (anstatt 221° bei 229°—230°). Ihr Mischschmelzpunkt gibt eine deutliche Depression: 211°.

Oxim des trans-α-Dekalons
(in schwach essigsaurer Lösung).

Das Oxim bildet sich leicht beim Zusammenbringen einer methylalkoholischen Lösung (6 ccm) des trans-Ketons (2 g) und einer Lösung von 2 g Hydroxylaminchlorhydrat und 2 g Natriumacetat in 4 ccm Wasser. Sofort tritt eine dichte Fällung ein. Um das Oxim vom Natriumchlorid zu befreien, wird mit Wasser verdünnt, die Kristalle abgesogen und aus Methylalkohol umkristallisiert. Es sind kleine, glänzende Nadeln, die bei 168° schmelzen. (Leroux gibt einen Schmelzpunkt von 165° an.)

0,0936 g Substanz; 6,9 ccm N; 15°; 749 mm

Berechnet für $C_{10}H_{17}NO$:	Gefunden:
N 8,40%	N 8,60%

Oxim des trans-α-Dekalons
(in alkalischer Lösung).

Zu einer Lösung von 2 g Keton in 20 ccm Natriummethylat (2 g Natrium) wurde eine Lösung von 2 g Natriumacetat und 2 g Hydroxylaminchlorhydrat in 4 ccm Wasser hinzugegeben. Sofort fiel das Oxim in schönen, weissen Nadeln aus, die aus Methylalkohol umkristallisiert, den Schmelzpunkt 168° zeigten.

Dasselbe Oxim entstand aus cis-α-Dekalon. Auch unter den milden Bedingungen (mit Natriumacetat in schwach essigsaurer Lösung), fiel sofort das Oxim vom richtigen Schmelzpunkt 168° aus. (Mischschmelzpunkt ebenso.)

Benzalverbindung des trans-Dekalons.

Die Kondensation des trans-Ketons mit Benzaldehyd wurde analog wie beim Pulegon[1]) durchgeführt.

[1]) Dissertation 1898. J. v. Braun.

2 g trans-Keton und 1,4 g frisch destillierter Benzaldehyd wurden in 20 ccm absolutem Alkohol gelöst. Dazu wurde eine Lösung von 0,3 g Natrium in 5 ccm absolutem Alkohol unter gelindem Umschütteln so langsam hinzugefügt, dass die Temperatur des Gemisches nicht wesentlich stieg. Das Ganze liess man darauf einen Tag im Eisschrank stehen, worauf der Geruch nach Benzaldehyd fast verschwunden war und sich ein öldurchtränkter Kristallkuchen gebildet hatte. Dann wurde mit Wasser verdünnt und kräftig geschüttelt, wobei das Öl erstarrte. Beim Umkristallisieren aus wässrigem Methylalkohol fielen glänzende, etwas gelbliche Nadeln vom Schmelzpunkt 91° aus.

2,927 mg Substanz; 9,125 mg CO_2; 2,254 mg H_2O

Berechnet für $C_{17}H_{20}O$:		Gefunden:	
C 84,94%	H 8,39%	C 85,05%	H 8,61%

Die gleiche Benzalverbindung erhält man aus dem cis-α-Dekalon. Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt 91°. Bei der Reduktion des trans-α-Dekalons in saurer Lösung erhält man, wie schon erwähnt, ein Gemisch der beiden stereoisomeren trans-α-Dekalole, in alkalischer Lösung jedoch nur den trans-Alkohol vom Schmelzpunkt 63°.

Die Oxydation des trans-α-Dekalons mit Chromsäure oder Kaliumpermanganat dauert länger als beim cis-Keton, man erhält aber analog wie beim cis-Keton in beiden Fällen die δ-Ketosebacinsäure, identifiziert durch Schmelzpunkt, Mischschmelzpunkt und Semikarbazon.

Oxydation des trans-α-Dekalols zur trans-Cyclohexan-1-propion-2-carbonsäure.

Zu 1,4 g trans-Keton in 8 ccm Eisessig lässt man allmählich eine Lösung von 1,6 ccm rauchender Salpetersäure in 6 ccm Eisessig zufließen. Nach zwei Tagen wird das Reaktionsprodukt mit Wasser stark verdünnt und mehrmals mit Wasser zur Vertreibung der flüchtigen Säuren einge-

dampft. Der saure Oxydationsrückstand, ein zähes, gelbliches Öl, das schließlich zum größten Teil erstarrt, wird aus Wasser bis zur Schmelzpunktskonstanz 143° umkristallisiert. Durch den Mischschmelzpunkt erweisen sich die Kristalle als identisch mit trans-Cyclohexan-1-propion-2-carbonsäure.

Zur gleichen Säure gelangt man, wenn das trans-α-Dekalol vom Schmelzpunkt 63° mit alkalischer Permanganatlösung oxydiert wird.

Zu diesem Zweck wurden 2 g trans-Dekalol mit einer Lösung von 5,5 g Kaliumpermanganat und 1,1 g Kaliumhydroxyd in 170 ccm Wasser oxydiert. Das Permanganat war nach 48 Stunden entfärbt; etwa die Hälfte des Dekalols blieb unangegriffen. Nach dem Einengen der wässrigen Lösung blieb das Oxydationsprodukt teilweise ölig zurück, das nach mehrmaliger Umkristallisation aus Wasser den Schmelzpunkt 143° zeigte und sich durch den Mischschmelzpunkt als trans-Cyclohexan-1-propion-2-carbonsäure erwies.

trans-α-Dekalylamin.

12,6 g Dekalonoxim vom Schmelzpunkt 168° wurden in 60 ccm Eisessig mit 1 g Platinmohr nach Willstätter hydriert. Schon nach fünf Stunden war die erforderliche Menge von 3,39 Liter Wasserstoff aufgenommen. Das Amin wurde aus der alkalisch gemachten Lösung mit Wasserdampf übergetrieben und nach dem Ausäthern, Trocknen und Abdunsten des Äthers bei 128—129° (p = 29 mm) destilliert. (Für das Amin aus der alkalischen Oximreduktion fand Leroux 96 - 97° bei 14 mm.) Da das Amin außerordentlich schnell Kohlensäure unter Bildung eines kristallisierten Carbaminates anzieht, ist es sehr zweckmäßig, bei der Destillation ein Natronkalkrohr vorzuschalten. Das Amin besitzt einen außerordentlich unangenehmen Geruch, viel unangenehmer als β-Dekalylamin. Daß es sich hier nicht um ein Amin, sondern um ein Gemisch von zwei

stereoisomeren Aminen handelt, geht daraus hervor, daß es in Äther-Kohlensäure nur sehr langsam und unvollständig erstarrt und ferner, daß zwei Benzoylderivate erhalten werden.

Benzoylverbindungen des trans-α-Dekalylamins.

1 g trans-Amin, in 10 ccm trockenen Äther gelöst, wurden mit 0,9 g Benzoesäureanhydrid so lange unter Rückfluß auf dem Wasserbade erwärmt, bis der Geruch des Amins verschwunden war, was etwa zwei Stunden dauerte. Die nach dem Abdunsten des Äthers in guter Ausbeute entstandenen Benzoylderivate ließen sich durch franktionierte Kristallisation aus Benzol in eine schwer lösliche Benzoylverbindung vom Schmelzpunkt 194° (Leroux 195°), feine, glänzende Nadeln, die schätzungsweise ein Drittel des Gemisches ausmachen, und in eine leichter lösliche vom Schmelzpunkt 112° trennen.

Benzoylverbindung 194°.

3,257 mg; 0,160 ccm N; 23°; 748 mm

Berechnet für $C_{17}H_{23}NO$:	Gefunden:
N 5,44%	N 5,40%

Benzoylverbindung 112°.

3,861 mg; 0,184 ccm; 19,5°; 748 mm.

Berechnet für $C_{17}H_{23}NO$:	Gefunden:
N 5,44%	N 5,47%

Acetylverbindung des trans-α-Dekalylamins.

Eine ätherische Lösung (20 ccm) von 2 g Amin wurde mit der berechneten Menge Essigsäureanhydrid 2 Stunden unter Rückfluß auf dem Wasserbade erhitzt. Die Hauptmenge des Äthers wurde abdestilliert und der Rest mit Wasser versetzt. Sofort schieden sich feine Nädelchen ab, die, abgesogen, einen sehr unscharfen Schmelzpunkt von 115—145° zeigten. Nach häufigem Umkristallisieren aus viel Wasser konnte nur eine Acetylverbindung vom Schmelz-

punkt 127° in reinem Zustand erhalten werden (Leroux[1]) gibt für den Schmelzpunkt 182° an).

0,0843 g Substanz; 0,0810 g Wasser; 0,2274 g CO_2

Berechnet für $C_{12}H_{21}NO$: Gefunden:

C 73,85% H 10,76% C 73,67% H 10,70%

0,1326 g Substanz; 8,7 ccm N; 19°; 749 mm

Berechnet für $C_{12}H_{21}ON$: Gefunden:

N 7,18% N 7,30%

Bisdekalon.

Ein Versuch zur Umlagerung des cis-α-Dekalons mit Natriummethylat blieb ohne Erfolg, es bildete sich vielmehr eine bimolekulare Verbindung $C_{20}H_{32}O_2$, die hier kurz beschrieben werden soll.

2 g Keton wurden in einer Natriummethylatlösung (2 g Natrium in 20 ccm Methylalkohol) so lange auf dem Wasserbade unter Rückfluß erhitzt, bis der Geruch von cis-Keton fast verschwunden war, was etwa 3 Stunden dauerte. Nach dem Abdestillieren des Alkohols blieb ein gelber, öliger Rückstand, der nach einiger Zeit zu einer glasigen Masse erstarrte und, des öfteren aus wässrigem Methylalkohol umkristallisiert, einen Schmelzpunkt von 151° zeigte. Es sind glitzernde, weiße Nädelchen, die sich gegen Tetranitromethan und Kaliumpermanganat als gesättigt erweisen. Das Bisdekalon gibt weder ein Semikarbazon noch ein Oxim vermutlich infolge sterischer Änderung der Ketogruppe, wie z. B. beim Fenchon beobachtet worden ist.

2,870 mg Substanz; 8,273 mg CO_2; 2,737 mg H_2O

Berechnet für $C_{20}H_{32}O_2$ Gefunden:

C 78,91% H 10,53% C 78,65% H 10,67%

Dieselbe Verbindung wird aus trans-α-Dekalon unter gleichen Bedingungen erhalten, leitet sich also von der trans-Reihe ab.

[1]) A. de Ch. et de Phys. (8) 21, 523.

Lebenslauf.

Ich, Ewald Brinkmann, bin am 4. März 1900 zu Spenge als Sohn des Bäckermeisters H. Brinkmann geboren. Von 1906 ab besuchte ich die Volksschule zu Spenge, von 1913 ab die Realschule zu Herford, von 1917 die Oberrealschule zu Minden. Im Juni 1918 wurde ich beim Infanterie-Regiment Nr. 15 eingezogen, dem ich bis Januar 1919 angehörte. Im Dezember desselben Jahres bestand ich die Kriegsreifeprüfung. Januar 1920 wurde ich an der Georgia-Augusta-Universität zu Göttingen immatrikuliert, der ich während meines ganzen Studiums angehört habe.

Ich hörte Vorlesungen und Übungen folgender Herren: Blank, Borsche, Feist, Frank, Götting, Hertz, Hückel, Jander, Mügge, Pohl, Remy, Rippel, Tammann, v. Traubenberg, Windaus, Zsigmondy.

Allen meinen verehrten Lehrern bin ich zu stetem und aufrichtigem Danke verpflichtet. Ganz besonders möchte ich an dieser Stelle noch Herrn Dr. Hückel danken für sein Interesse und seine Unterstützung, die er mir bei dieser Arbeit wie auch sonst stets zuteil werden ließ.